

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-206514

(43)Date of publication of application : 13.08.1993

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 04-034507

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 24.01.1992

(72)Inventor : MIMURA SHUSUKE
FUTAKI TOSHIROU
MATSUMOTO TAKAHIRO

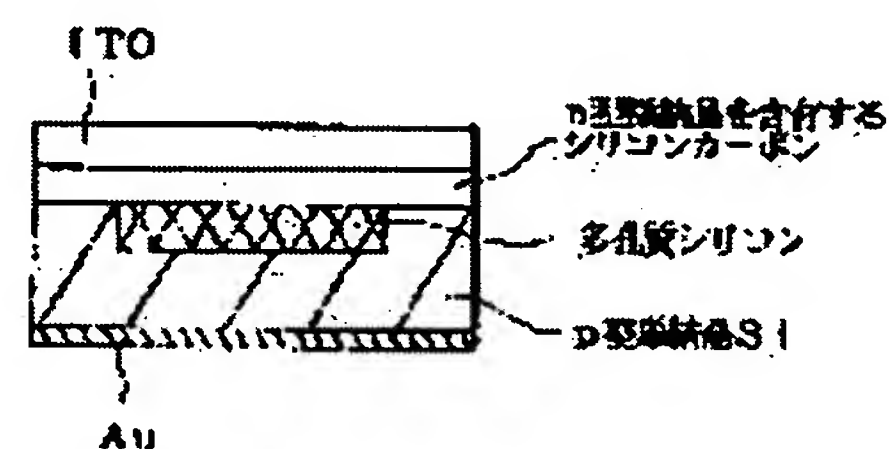
(54) LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

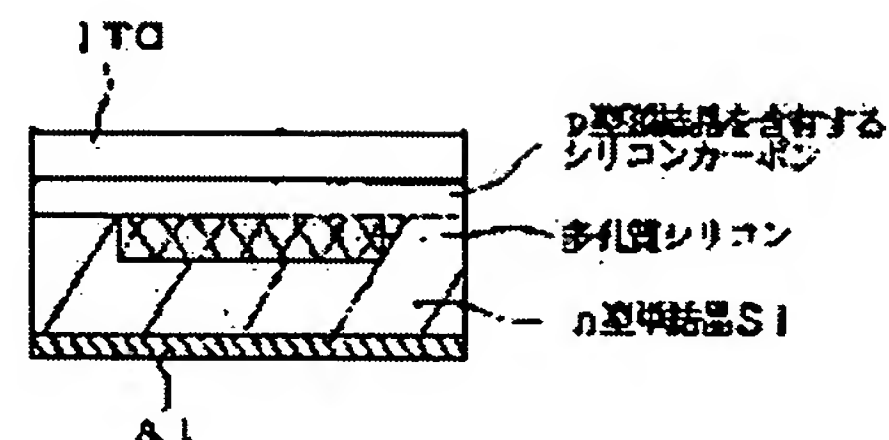
PURPOSE: To obtain a charge-injection type light-emitting element using a p-n junction, which can be used for optical communication, a self-light emission type display, a light source, an optical integrated circuit and the like using porous silicon.

CONSTITUTION: In order to accomplish a charge-injection type light-emitting element in which p-n junction is used, it is necessary that holes are injected from a p-type semiconductor and electrons are injected from an n-type semiconductor into a light-emitting layer, and they are recombined on the light-emitting layer. Therefore, porous silicon is formed on a p-type and n-type single crystal silicon substrate, and amorphous silicon carbon, containing fine crystal having the conductive type different from single crystal silicon, is deposited on the porous silicon. As a result, a charge-injection type light-emitting element, in which p-n junction is used, can be obtained for the first time using a silicon semiconductor.

(a)



(b)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-206514

(43) 公開日 平成5年(1993)8月13日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

A 8934-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁)

(21) 出願番号 特願平4-34507

(22) 出願日 平成4年(1992)1月24日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 三村 秀典

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72) 発明者 二木 登史郎

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72) 発明者 松本 貴裕

神奈川県相模原市淵野辺5丁目10番1号 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所内

(74) 代理人 弁理士 半田 昌男

(54) 【発明の名称】 発光素子

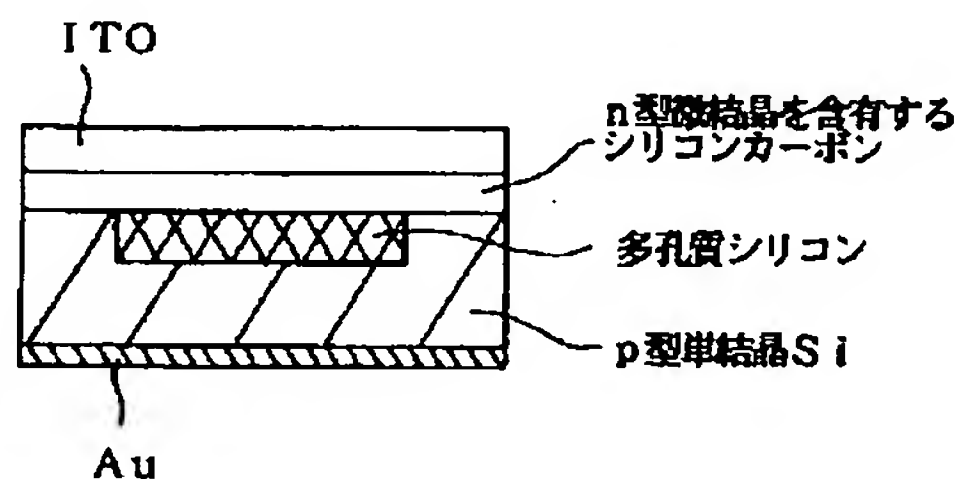
(57) 【要約】

【目的】 光通信、自発光型ディスプレイ、光源、光集積回路等に用いることのできる、pn接合を用いた電荷注入型の発光素子を多孔質シリコンを用いて実現することを目的としている。

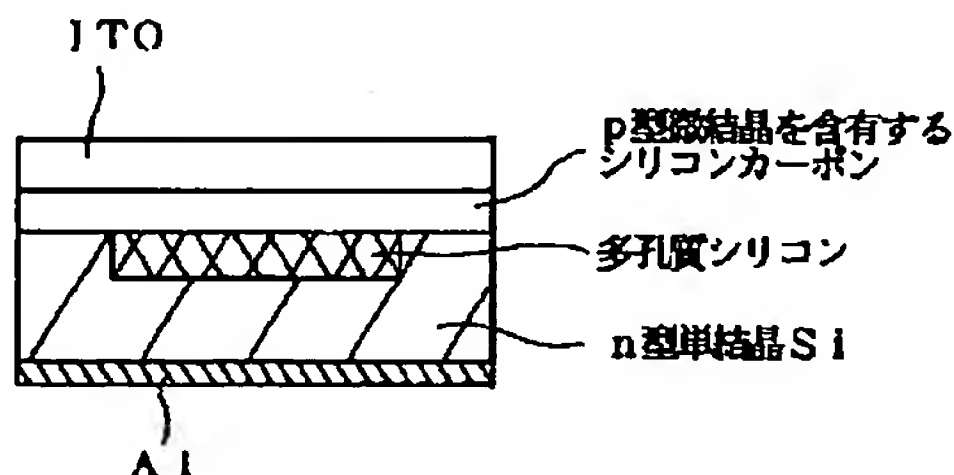
【構成】 pnの接合を用いた電荷注入型発光素子を実現するためには、発光層にp型半導体から正孔を、かつn型半導体から電子を注入し、発光層で再結合させることが必要である。そのため、p型及びn型単結晶シリコン基板上に多孔質シリコンを作製し、単結晶シリコンと異なる伝導型を持つ微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンを多孔質シリコン上へ堆積し、上記の条件を満足するようにした。

【効果】 シリコン半導体を用いたものでは初めて、pn接合を用いた電荷注入型の発光素子を実現した。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型またはn型単結晶シリコン基板上に形成された多孔質シリコンと前記単結晶シリコンと異なる伝導型をもつ微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜からなるpn接合を用いた電荷注入型発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光通信、自発光型ディスプレイ、光源、光集積回路等に用いることのできる発光素子、特にpn接合を用いた電荷注入型発光素子(LED)に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコン半導体は間接遷移半導体であるため発光素子の作製は実現不可能であると考えられており、そのため従来pn接合を用いた発光素子はIII-V属化合物半導体、II-VI属化合物半導体、およびIV-VI属化合物半導体で作製されていた。しかし、シリコン半導体は化合物半導体に比べ、資源が豊富、単結晶作製技術が高く大面積のものを安価に供給できる。また、デバイス設計・作製技術が高く現状の化合物半導体では実現することが難しい高集積度でかつ高信頼性のある論理、演算、駆動、受光素子等を同一基板上に作り込める等の利点により、シリコンを用いた発光素子、特に最終的にはレーザへの応用が可能なpn接合を用いた電荷注入型発光素子の実現が切望されていた。しかし、1990年、L. T. Canhamにより単結晶シリコンを弗酸溶液中で陽極化成した多孔質シリコンが室温で強いホトルミネッセンスを示すことが示された(Applied Physics Letters 57, 1990, p. 1046)。このことは、シリコンでも発光素子が実現できる可能性があることを示しており、その後このホトルミネッセンスの発生メカニズムについて盛んに研究が行われてた。しかしながら、多孔質シリコンと良好なpn接合を形成し、LEDが作製可能な材料が見いだせなかったため、この多孔質シリコンを用いたpn接合型の電荷注入型発光素子は実現されていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来皆無であったシリコンを用いた発光素子、特にpn接合を用いて電荷を注入して発光させるLEDを実現することを目指すとしたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、p型またはn型単結晶シリコン基板上に形成された多孔質シリコンと前記単結晶シリコンと異なる伝導型を持つ微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜からなるpn接合を用いた電荷注入型発光素子である。

【0005】

【作用】pn接合を用いた電荷注入型発光素子を実現するためには、発光層にp型半導体から正孔を注入し、か

つn型半導体から電子を注入し、発光層で再結合させることが必要である。

【0006】本発明者らはp型またはn型単結晶シリコン基板(面方位(111)及び(100)、抵抗率0.05~50Ωcm)の上に発光層である多孔質シリコンを陽極化成法(エチルアルコール:弗酸(48%の水溶液)=0:1~10:1の水溶液中で、陽極に単結晶シリコンをまた陰極に白金等の電極をつなぎ、1mA/cm²~200mA/cm²の電流を流し単結晶シリコンを加工する方法)で30秒~10分間処理し、その後n型またはp型半導体として広いバンドギャップ(2.0~2.4eV)と高い導電率(10⁻²~10¹S/cm)を持つ微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜を多孔質シリコン上に堆積すると良好なpn接合が得られることを見いだした。

【0007】LED発光するような良好なpn接合を作製するためには多孔質シリコンの作製方法(基板の比抵抗、陽極化成の方法等)はもちろんのこと、特に多孔質シリコンと微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜の界面特性にダメージを与えないよう、微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜の堆積条件を最適化することが非常に重要である。

【0008】これらについて本発明者らは鋭意研究を行った。その結果、p型単結晶シリコン基板を用いた場合には、面方位(111)及び(100)または抵抗率0.1~40Ωcmのp型単結晶シリコンを用い、エチルアルコール:弗酸(48%の水溶液)=0.1:1~5:1の水溶液中で電流密度5~50mA/cm²、陽極化成時間1~5分において多孔質シリコンを作製しさらにKOH溶液に3分間浸し多孔質シリコンの表面の不純物層を取り除くことにより、p型単結晶シリコン基板から多孔質シリコン層へ良好に正孔が注入でき、LEDが作製可能な多孔質シリコン層が作製できることを見いだした。また、電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法により、ガス圧0.01~0.05Torr、基板温度150~350°C、投入電力200~350W、SiH₄:CH₄:PH₃:H₂=1:1:0.01:200~1:3:0.01:200において微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜を作製することにより、n型半導体である微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜から多孔質シリコン上に電子が良好に注入できるような微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜の堆積条件を見いだした。その結果、pn接合を用いた電荷注入型の発光素子を実現できたわけである。

【0009】さらに、n型単結晶シリコン基板の場合は、n型単結晶シリコン基板から多孔質シリコン層へ良好に電子が注入できる多孔質シリコン層の作製条件は、多孔質シリコンを作製する際、光を当てなければならぬということを除いては、p型単結晶シリコン基板を用いた場合と同じ条件であること、またp型半導体である

微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜から多孔質シリコン上に正孔が良好に注入できるような微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜の堆積条件は原料ガスとしてPH₃の代わりにB₂H₆を用いればn型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜の堆積条件と同じであることを見いだした。

【0010】なお、上記に示したLEDが作製可能な条件については、この範囲外ではなぜLEDが作製不可能かその理由は不明な点が多い。しかし、現状分かっている理由について下記に記述すると、抵抗率に関しては、40Ωcmを越えると基板の抵抗が高くなり、基板から多孔質シリコンへ良好に電荷が注入されなくなるためである。エチルアルコールと弗酸の比率については、エチルアルコール：弗酸=0.1：1未満になると陽極化の際生じる泡のため、多孔質シリコンが均一にできないためである。電流密度については、50mA/cm²を越えると、除々にシリコンの電界研磨が起こり始めるためである。また、電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法のガス圧については、0.01Torr未満ではエッチング効果で下地の多孔質シリコンにダメージを与えるためである。また、0.05Torrを越えると、プラズマが安定せず微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンが作製不可能となるためである。基板温度については、150°C未満では微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンが作製不可能となり、また350°C以上では多孔質シリコンの表面状態が変化し発光しなくなるためである。

【0011】なお、p型またはn型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜の代わりにp型またはn型の非晶質シリコンカーボンを用いても原理的に発光素子は実現できる。しかし、p型またはn型の非晶質シリコンカーボンのバンドギャップと導電率はバンドギャップ2.0eVの所で、導電率10⁻⁵S/cmと微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜に比べてバンドギャップ、導電率共に低い値を示すため、発光輝度が低下すると思われる。さらに、p型またはn型の微結晶を含有するシリコン、p型またはn型の非晶質シリコンを用いても原理的に発光素子は実現できる。しかし、微結晶を含有する非晶質シリコン、非晶質シリコン共に微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンほどバンドギャップが広い所で導電率を高くすることができないため当然発光輝度は低下するものと考えられる。

【0012】

【実施例】以下に本発明の実施例について、図1(a)、(b)、図2(a)、(b)、図3、図4、図5(a)、(b)を参照して説明する。

【0013】実施例1

まず、p型単結晶シリコン基板を用いた場合である。図1(a)はp型単結晶シリコン基板を用いた場合の本発明の発光素子の構造図である。p型単結晶シリコン基板

((100)面、抵抗率3~5Ωcm)の裏面にAuを蒸着してオーミックコンタクトをとる。次に、多孔質化したい部分を除いてワックスでマスクをし、図2(a)に示すようにエチルアルコール：弗酸(48%の水溶液)=1：1の溶液中に浸す。定電流電源を用い、その陰極側に白金電極を付け、その陽極側に単結晶シリコン基板を付ける。このようにして電流を30mA/cm²に固定し約3分間陽極化成を行った。その後KOH溶液に3分間浸し多孔質シリコンの表面の不純物層を取り除いた。次に表面のワックスを有機溶剤で解かし、純水で洗浄した後電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD装置に入れn型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜を150Å堆積した。堆積条件はガス圧0.05Torr、投入電力300W、SiH₄：CH₄：PH₃：H₂=1：2：0.01：200、基板温度300°Cである。次に電子ビーム蒸着装置を用い、透明電極であるインジウムティンオキサイド(ITO)を600Å堆積した。

【0014】図3にこのようにして作成した素子の電圧電流特性を示す。ITO側に負電圧を印加した場合が順方向で、正電圧を印加した場合が逆方向と、良好な整流特性が得られていることがわかる。このことより、p型単結晶基板と多孔質シリコンとn型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンとの間で良好なpn接合が形成され、p型単結晶基板から多孔質シリコンへ正孔がまたn型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンから電子が良好に注入されていることがわかる。

【0015】図5(a)にITO側に10Vの負電圧を印加した場合における発光スペクトルを示す。発光波長は約600~800nmであった。

【0016】実施例2

次に、n型単結晶シリコン基板を用いた場合である。図1(b)はn型単結晶シリコン基板を用いた場合の本発明の発光素子の構造図である。n型単結晶シリコン基板((100)面、抵抗率3~5Ωcm)の裏面にAlを蒸着してオーミックコンタクトをとる。次に、多孔質化したい部分を除いてワックスでマスクをし、エチルアルコール：弗酸(48%の水溶液)=1：1の溶液中に浸す。定電流電源を用い、その陰極側に白金電極を付け、その陽極側にn型シリコン基板を付ける。このようにして電流を30mA/cm²に固定し約3分間陽極化成を行った。この際、図2(b)に示すように、多孔質シリコンを形成する面にタングステンランプ光を照射し陽極化成を行った。その後KOH溶液に3分間浸し多孔質シリコンの表面の不純物層を取り除いた。その後ワックスを有機溶剤で落とし、純水で洗浄した後電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD装置に入れp型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜を150Å堆積した。堆積条件はガス圧0.05Torr、投入電力300W、SiH₄：CH₄：B₂H₆：H₂=1：2：0.0

5

1:200、基板温度 300°C である。次に電子ビーム蒸着装置を用い、ITOを 600\AA 堆積した。

【0017】図4にこのようにして作成した素子の電圧電流特性を示す。ITO側に正電圧を印加した場合が順方向で、負電圧を印加した場合が逆方向と、良好な整流特性が得られていることがわかる。このことより、n型単結晶基板と多孔質シリコンとp型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンとの間でも良好なpn接合が形成され、n型単結晶基板から多孔質シリコンへ電子がまたp型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンから正孔が良好に注入されていることがわかる。

【0018】図5(b)にITO側に10Vの正電圧を印加した場合における発光スペクトルを示す。発光波長は約 $500\sim 750\text{nm}$ であった。

【0019】

【発明の効果】本発明により従来実現されていなかった多孔質シリコンを用いたpn接合型の電荷注入型発光素子が実現できる様になった。また本発明のLEDは 300°C 以下の低温プロセスで作製可能なことより、論

6

理、演算、駆動、受光素子等を作製した後、素子部分をワックス等で覆い、本発明のLEDを作製すれば、論理、演算、駆動、受光素子等を破壊することなくモノシリックに発光素子と論理、演算、駆動、受光素子等を作り込みことができるため、非常に利点が多い。今後光通信、自発光型ディスプレイ、光源、光集積回路等の分野にもシリコンが進出してくるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)はp型単結晶シリコン基板を用いた場合の本発明の発光素子の構造図、(b)はn型単結晶シリコン基板を用いた場合の本発明の発光素子の構造図である。

【図2】(a)、(b)は陽極化成法を説明するための図である。

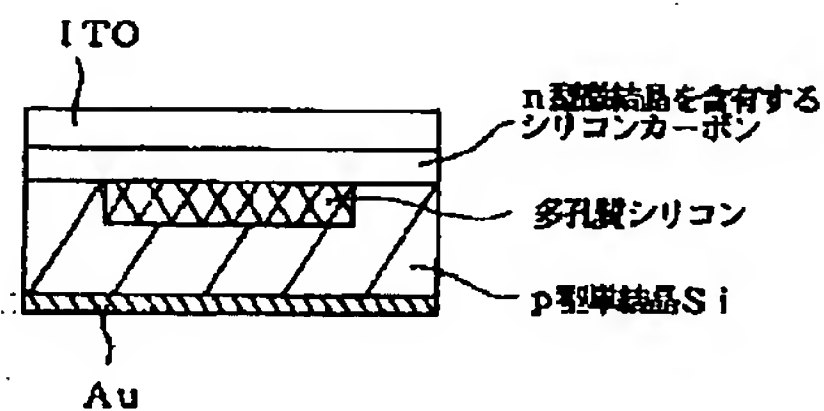
【図3】発光素子の電圧電流特性を示す図である。

【図4】発光素子の電圧電流特性を示す図である。

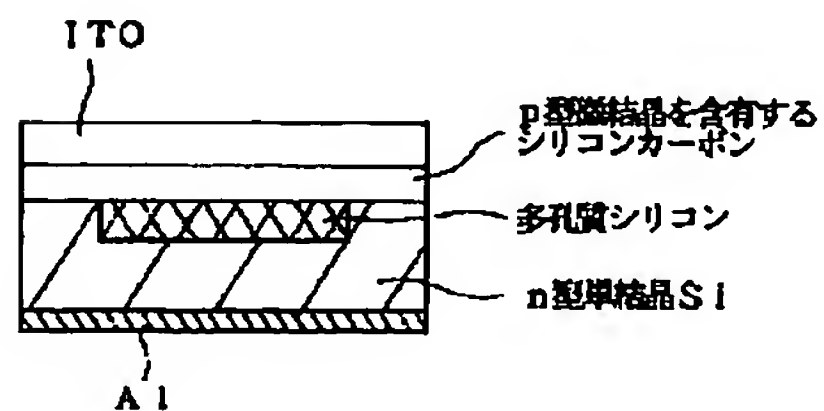
【図5】(a)、(b)はITO側に10Vの正電圧を印加した場合における発光スペクトルを示す図である。

【図1】

(a)

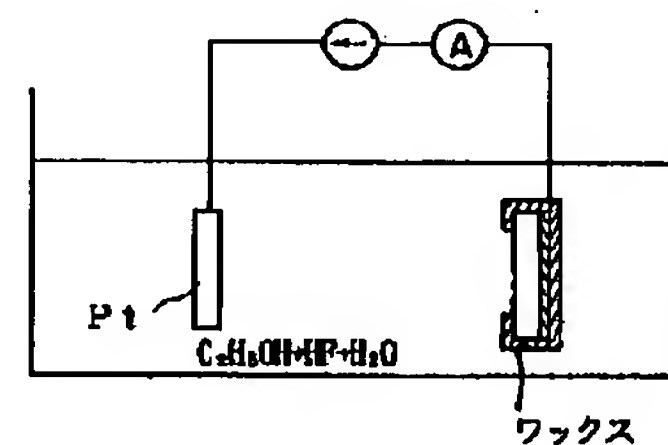


(b)

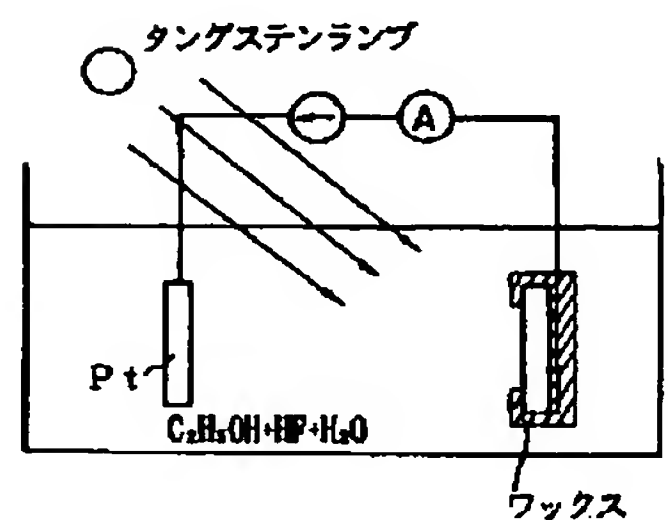


【図2】

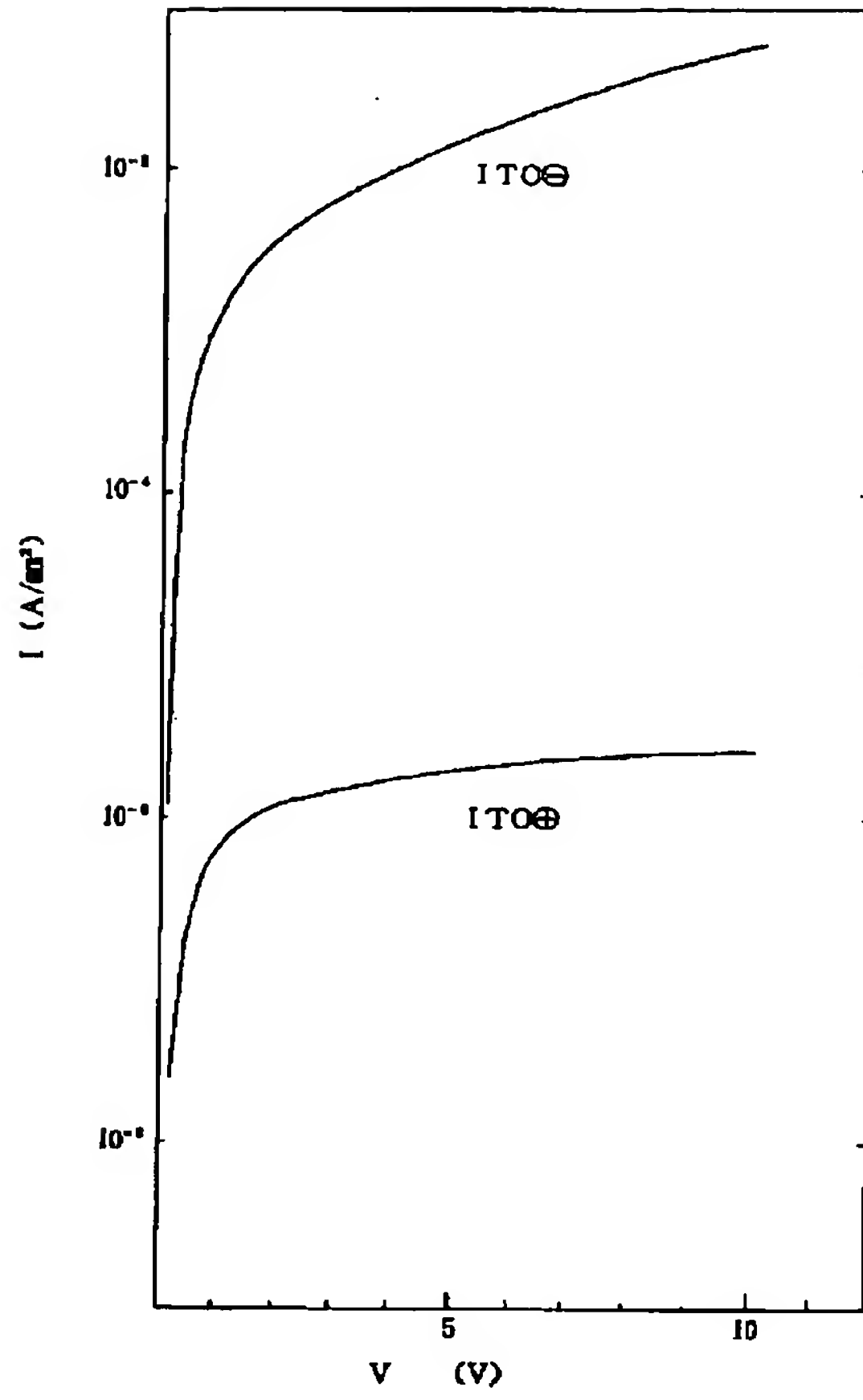
(a)



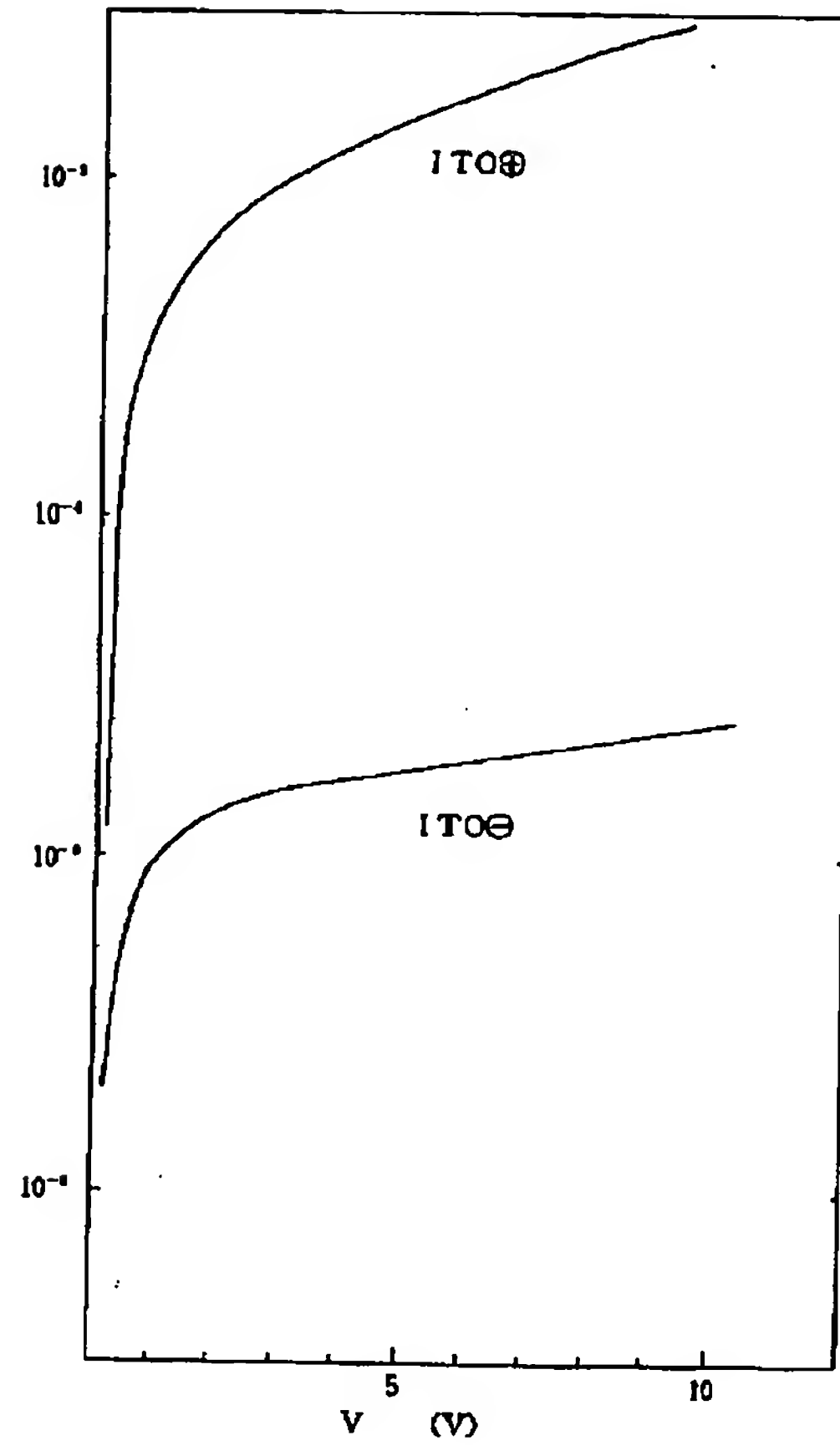
(b)



【図3】

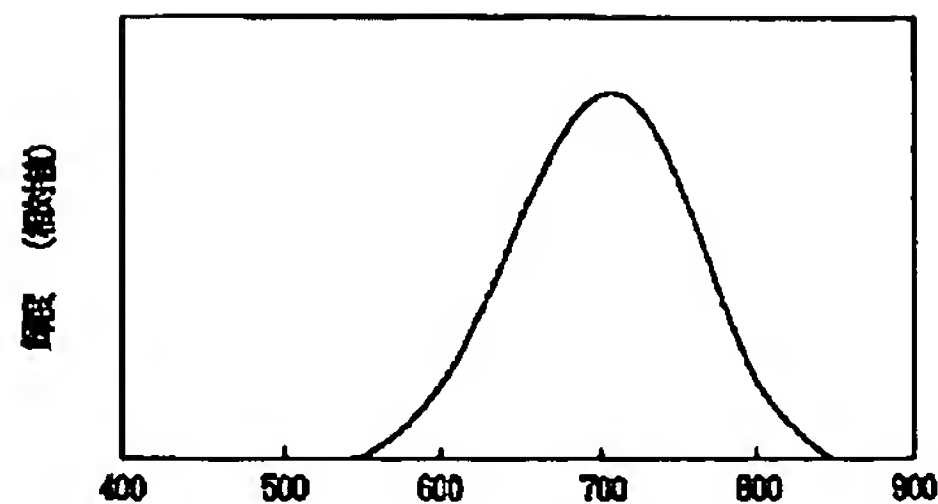


【図4】

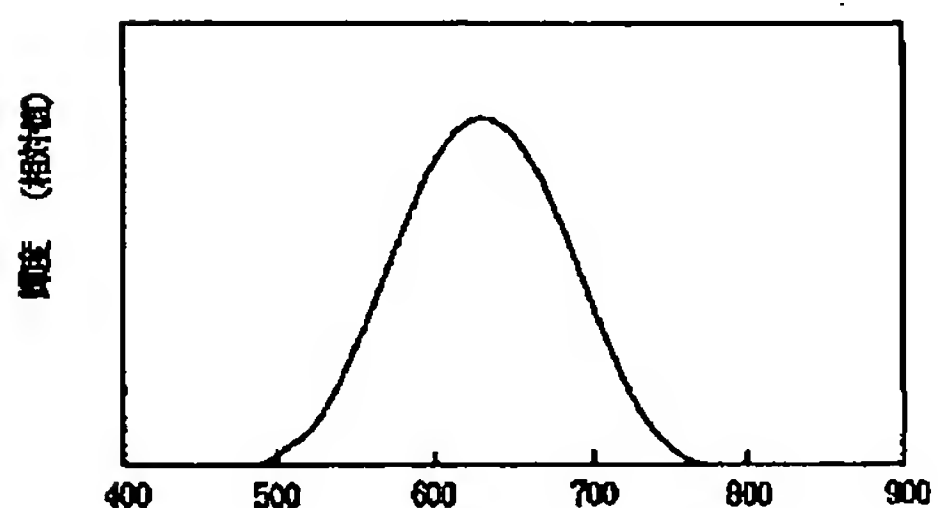


【図5】

(a)



(b)



【手続補正書】

【提出日】平成4年5月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】これらについて本発明者らは鋭意研究を行った。その結果、p型単結晶シリコン基板を用いた場合には、面方位(111)及び(100)または抵抗率 $0.1 \sim 40 \Omega \text{cm}$ のp型単結晶シリコンを用い、エチルアルコール：弗酸(48%の水溶液) $=0.1:1 \sim 5:1$ の水溶液中で電流密度 $5 \sim 50 \text{mA}/\text{cm}^2$ 、陽極化成時間1～5分において多孔質シリコンを作製しさらにKOH溶液に数秒間浸し多孔質シリコンの表面の不純物層を取り除くことにより、p型単結晶シリコン基板から多孔質シリコン層へ良好に正孔が注入でき、LEDが作製可能な多孔質シリコン層が作製できることを見いだした。また、電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法により、ガス圧 $0.001 \sim 0.005 \text{Torr}$ 、基板温度 $150 \sim 350^\circ \text{C}$ 、投入電力 $200 \sim 350 \text{W}$ 、 $\text{SiH}_4 : \text{CH}_4 : \text{PH}_3 : \text{H}_2 = 1 : 1 : 0.01 : 200 \sim 1 : 3 : 0.01 : 200$ において微結晶

を含有する非晶質シリコンカーボン膜を作製することにより、n型半導体である微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜から多孔質シリコン上に電子が良好に注入できるような微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜の堆積条件を見いだした。その結果、pn接合を用いた電荷注入型の発光素子の実現できたわけである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】なお、上記に示したLEDが作製可能な条件については、この範囲外ではなぜLEDが作製不可能かその理由は不明な点が多い。しかし、現状分かっている理由について下記に記述すると、抵抗率に関しては、 $40 \Omega \text{cm}$ を越えると基板の抵抗が高くなり、基板から多孔質シリコンへ良好に電荷が注入されなくなるためである。エチルアルコールと弗酸の比率については、エチルアルコール：弗酸 $=0.1:1$ 未満になると陽極化の際生じる泡のため、多孔質シリコンが均一にできないためである。電流密度については、 $50 \text{mA}/\text{cm}^2$ を越えると、除々にシリコンの電界研磨が起こり始めてく

るためである。また、電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法のガス圧については、 0.001 Torr 未満ではエッチング効果で下地の多孔質シリコンにダメージを与えるためである。また、 0.005 Torr を越えると、プラズマが安定せず微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンが作製不可能となるためである。基板温度については、 150°C 未満では微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンが作製不可能となり、また 350°C 以上では多孔質シリコンの表面状態が変化し発光しなくなるためである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】なお、p型またはn型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜の代わりにp型またはn型の非晶質シリコンカーボンを用いても原理的に発光素子は実現できる。しかし、p型またはn型の非晶質シリコンカーボンのバンドギャップと導電率はバンドギャップ 2.0 eV の所で、導電率 10^{-5} S/cm と微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜に比べてバンドギャップ、導電率共に低い値を示すため、発光輝度が低下する。さらに、p型またはn型の微結晶を含有するシリコン、p型またはn型の非晶質シリコンを用いても原理的に発光素子は実現できる。しかし、微結晶を含有する非晶質シリコン、非晶質シリコン共に微結晶を含有する非晶質シリコンカーボンほどバンドギャップが広い所で導電率を高くすることができないため当然発光輝度は低下する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】実施例1

まず、p型単結晶シリコン基板を用いた場合である。図1(a)はp型単結晶シリコン基板を用いた場合の本発明の発光素子の構造図である。p型単結晶シリコン基板（ (100) 面、抵抗率 $3\sim 5\ \Omega\text{ cm}$ ）の裏面にAu、又はAlを蒸着してオーミックコンタクトをとる。次に、多孔質化したい部分を除いてワックスでマスクをし、図2(a)に示すようにエチルアルコール：弗酸（48%の水溶液）=1：1の溶液中に浸す。定電流電源を用い、その陰極側に白金電極を付け、その陽極側に単結晶シリコン基板を付ける。このようにして電流を 30 mA/cm^2 に固定し約3分間陽極化成を行った。その後KOH溶液に3秒間浸し多孔質シリコンの表面の不純物層を取り除いた。次に表面のワックスを有機溶剤で解かし、純水で洗浄した後電子サイクロトロン共鳴プラ

ズマCVD装置に入れn型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜を 150 Å 堆積した。堆積条件はガス圧 0.005 Torr 、投入電力 300 W 、 $\text{SiH}_4 : \text{CH}_4 : \text{PH}_3 : \text{H}_2 = 1 : 2 : 0.01 : 200$ 、基板温度 300°C である。次に電子ビーム蒸着装置を用い、透明電極であるインジウムティンオキサイド（ITO）を 600 Å 堆積した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】実施例2

次に、n型単結晶シリコン基板を用いた場合である。図1(b)はn型単結晶シリコン基板を用いた場合の本発明の発光素子の構造図である。n型単結晶シリコン基板（ (100) 面、抵抗率 $3\sim 5\ \Omega\text{ cm}$ ）の裏面にAl又はAu-Sbを蒸着してオーミックコンタクトをとる。次に、多孔質化したい部分を除いてワックスでマスクをし、エチルアルコール：弗酸（48%の水溶液）=1：1の溶液中に浸す。定電流電源を用い、その陰極側に白金電極を付け、その陽極側にn型シリコン基板を付ける。このようにして電流を 30 mA/cm^2 に固定し約3分間陽極化成を行った。この際、図2(b)に示すように、多孔質シリコンを形成する面にタングステンランプ光を照射し陽極化成を行った。その後KOH溶液に3秒間浸し多孔質シリコンの表面の不純物層を取り除いた。その後ワックスを有機溶剤で落とし、純水で洗浄した後電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD装置に入れp型の微結晶を含有する非晶質シリコンカーボン膜を 150 Å 堆積した。堆積条件はガス圧 0.05 Torr 、投入電力 300 W 、 $\text{SiH}_4 : \text{CH}_4 : \text{B}_2\text{H}_6 : \text{H}_2 = 1 : 2 : 0.01 : 200$ 、基板温度 300°C である。次に電子ビーム蒸着装置を用い、ITOを 600 Å 堆積した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

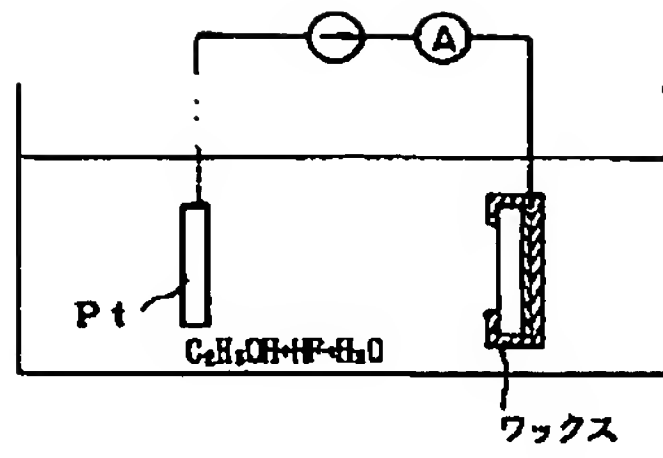
【補正内容】

【図2】

(8)

特開平5-206514

(a)



(b)

